ÜBER DAS

PARAAETHOXYPHENYLURETHAN

UND EINIGE

DERIVATE DESSELBEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER HOHEN

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT ROSTOCK

VORGELEGT

VON

HUGO CARL ERNST KÖHLER

AUS BRESLAU.

DRESDEN

DRUCK VON B. G. TEUBNER.

1884.

Referent: O. Jacobsen.

Die vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium des Königlich Sächsischen Polytechnikums zu Dresden ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Professor Dr. R. Schmitt, sage ich für die mir freundlichst gewährte Unterstützung hierdurch meinen herzlichsten Dank.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553607_0089

Die Urethane der aromatischen Reihe sind schon oft Gegenstand der Untersuchung gewesen. Man hat sich bisher nur darauf beschränkt, die Spaltungs- und Umsetzungsproducte derselben kennen zu lernen, es ist aber noch nicht versucht worden festzustellen, welchen Einfluss die Carbaminsäuregruppe möglicher Weise bei Substitutionen im Benzolkern ausüben könnte. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend wurden die im Folgenden beschriebenen Experimentaluntersuchungen vorgenommen. Als Gegenstand der Untersuchung habe ich das p-Aethoxyphenylurethan gewählt, welches ich durch Einwirkung von Chlorameisensäureester auf p-Amidophenetol dargestellt habe.

Paramidophenetol.

Zur Darstellung des p-Amidophenetols habe ich das durch Erhitzen von p-Nitrophenolkalium mit Bromäthyl am Rückflusskühler erhaltene p-Nitrophenetol durch Salzsäure und Zinn, letzteres in dem Verhältniss, dass sich Zinnchlorid bilden musste, reducirt. Die Lösung wurde hierauf, um die überschüssige Salzsäure zu verjagen, so weit eingedampft, dass das Zinndoppelsalz sich auszuscheiden begann, welches wieder in viel Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit wurde. Das Filtrat vom Zinnsulfid gab nach dem Eindampfen im Schwefelwasserstoffstrome grosse blättrige Krystalle von salzsaurem p-Amidophenetol. Kohlensaures Natron fällte aus der wässrigen Lösung desselben die freie Base, welche sich hierbei nur theilweise als farbloses Oel ausschied, das aber bald rothbraun wurde. Ein grosser Theil blieb in Lösung und musste derselben durch mehrmaliges

Schütteln mit Aether entzogen werden. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium in ätherischer Lösung wurde es fractionirt und ging fast vollständig bei 245° über als farblose Flüssigkeit, welche sich aber bald wieder rothbraun färbte. Ein Versuch, diese zeitraubende und unangenehme Darstellungsmethode zu umgehen und die von Förster zur Darstellung des o-Amidophenetols angewandte zu benützen, nach welcher die beim Amidiren mit Zinn und Salzsäure erhaltene Lösung durch Natronlauge übersättigt und das Amidophenetol mit Wasserdämpfen überdestillirt wird, misslang insofern, als das übergegangene p-Amidophenetol sich theilweise zersetzt hatte.

Paraäthoxyphenylurethan.

Das p-Aethoxyphenylurethan habe ich erhalten, indem ich das p-Amidophenetol in der vier- bis fünffachen Menge wasserfreien Alkohol löste und die berechnete Menge Chlorameisensäureester nach und nach zusetzte. Das Verhältniss der Bestandtheile war so gewählt, dass auf zwei Moleküle p-Amidophenetol ein Molekül Chlorameisensäureester kam, so dass sich ein Molekül Urethan und ein Molekül salzsaures p-Amidophenetol bilden konnte, da hier der Process voraussichtlich in derselben Weise, wie bei der Darstellung des Phenylurethans verlaufen würde, entsprechend der Gleichung:

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\OC_2H_5\end{matrix} + CO\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix} = CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NHC_6H_4.OC_2H_5\end{matrix} + C_6H_4\begin{matrix}NH_2.HCl\\OC_2H_5\end{matrix}.$$

Es trat sofort eine heftige Reaction ein; die Lösung färbte sich dunkelroth und erhitzte sich bedeutend, so dass mit Wasser gekühlt werden musste. Nachdem der letzte Rest Chlorameisensäureester zugesetzt worden war, wurde das Reactionsproduct kurze Zeit sich selbst überlassen. Beim Erkalten schieden sich aus der dunklen Lösung hellrosa gefärbte kleine Nadeln von p-Aethoxyphenylurethan aus. Um dasselbe von dem gleichzeitig gebildeten salzsauren Amidophenetol zu befreien, habe ich es durch weiteren Zusatz von Alkohol und

durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht und aus dieser dann mit Wasser gefällt. Es schied sich hierbei in kleinen zu Flocken vereinigten Nädelchen aus, während das salzsaure p-Amidophenetol in Lösung blieb. Durch Eindampfen des Filtrates und durch Zusatz von rauchender Salzsäure wurden grosse, blättrige Krystalle erhalten. Sowohl das Aeussere derselben, als auch die Thatsache, dass ihre salzsaure Lösung beim Hinzufügen von Chlorkalksolution das charakteristische Chinonchlorimid ausschied, als auch ferner der Umstand, dass kohlensaures Natron aus der heissen concentrirten Lösung ein sich an der Luft rasch braun färbendes Oel fällte, welches, in alkoholischer Lösung mit Chlorameisensäureester zusammengebracht, denselben Körper lieferte wie das p-Amidophenetol, bewies, dass es das salzsaure Salz desselben war.

Das durch Wasser gefällte p-Aethoxyphenylurethan wurde nochmals aus Alkohol umkrystallisirt. Hierbei erhält man dasselbe in wohlausgebildeten, rosa gefärbten Nadeln. Lässt man eine verdünnte Auflösung derselben in wässrigem Alkohol langsam verdunsten, so gelingt es, Krystalle von beträchtlicher Grösse zu ziehen. Sie sind jedoch nicht von Bestand, denn sie zerfallen schon bei der Berührung. Ein einmaliges Umkrystallisiren war hinreichend, das p-Aethoxyphenylurethan rein zu erhalten.

1. 0,2535 g Substanz lieferten 0,5865 g CO_2 und 0,167 g H_2O = 63,08 % C und 7,3 % H.
2. 0,196 g Substanz lieferten 0,4535 g CO_2 und 0,134 g H_2O = 63,11 % C und 7,5 % H.
3. 0,194 g Substanz lieferten 13,2 cc. N bei 13° und 757 mm Bar. = 7,1 % N.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 63,11	63,08	63,11	—
H = 7,18	7,30	7,50	—
N = 6,70	—	—	7,1.

Das p-Aethoxyphenylurethan schmilzt bei 94° zu einer weinrothen Flüssigkeit. Es ist leicht löslich in Alkohol,

Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, unlöslich in Petroleumäther und in kaltem Wasser, dagegen löst es sich etwas in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in kleinen fast weissen Nädelchen wieder aus. Es lässt sich, wenn auch schwierig, mit Wasserdämpfen destilliren.

Bei länger fortgesetztem Kochen mit überschüssiger Natronlauge verschwindet es allmählich, indem sich die Lösung braun färbt; derselben lässt sich alsdann durch Aether p-Amidophenetol entziehen. Die Zersetzung mit Natronlauge erfolgt also in folgender Weise:

$$CO\begin{matrix} OC_2H_5 \\ NHC_6H_4 . OC_2H_5 \end{matrix} + 2\,NaOH = C_6H_4\begin{matrix} NH_2 \\ OC_2H_5 \end{matrix} + Na_2CO_3 + C_2H_5 . OH.$$

Beim mehrstündigen Erhitzen mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 130° wird es in salzsaures p-Amidophenol, Kohlensäure und Chloräthyl zerlegt, wie weiter unten näher beschrieben werden wird.

Wird das p-Aethoxyphenylurethan für sich erhitzt, so lässt es sich destilliren; jedoch zeigt schon das Thermometer an, dass hierbei Zersetzungen stattfinden; denn das Quecksilber schwankt bedeutend zwischen ungefähr 250 bis 270°. Während ein Theil des Destillates sofort in der Vorlage und theilweise schon in dem kurzen Kühlrohr erstarrt, bleibt der grössere Theil einige Zeit flüssig, ehe auch er fest wird, so dass zuletzt nur eine zähe, weisse, structurlose Masse vorhanden ist. Beim Behandeln derselben mit Alkohol zeigte sich, dass ein Theil darin nur schwer löslich war. Aehnlich war sein Verhalten auch anderen Lösungsmitteln gegenüber. Am besten eignete sich zur Trennung das Benzol, welches die grösste Verschiedenheit in seinem Lösungsvermögen für die beiden Bestandtheile erkennen liess.

Die zerkleinerte Masse wurde daher mit kochendem Benzol extrahirt und die heisse Lösung abfiltrirt. Die sich beim Erkalten ausscheidenden Krystalle hatten grosse Aehnlichkeit mit denen des p-Aethoxyphenylurethans; ihr Schmelzpunkt lag bei 93°. Die Analyse des nochmals aus Benzol umkrystallisirten Körpers stellte seine Identität mit dem Urethan fest.

0,326 g Substanz lieferten 0,7545 g CO_2 und 0,2145 g H_2O = 63,11 % C und 7,34 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 63,11	63,11
H = 7,18	7,34.

Paraäthoxycarbanil.

Es war zu vermuthen, dass das Urethan schon durch einfache Destillation unter Abspaltung von Alkohol theilweise in den Isocyansäureester übergegangen war, wie das auch Grönvick beim Destilliren des Oxyphenylurethans beobachtet hatte, welches hierbei in Oxycarbanil und Alkohol zerfiel.

Man konnte auch neben dem schwach aromatischen Geruch des Urethans deutlich den des Alkohols wahrnehmen, welcher, an der Mündung der Vorlage angezündet, anhaltend mit blauer Flamme brannte.

Der in Benzol unlösliche Rest, das vermuthete p-Aethoxycarbanil, wurde nochmals mit heissem Benzol behandelt und wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt, aus welchem man ausser aus Alkohol die schönsten Krystalle bekommt. Die so erhaltenen starken, weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt bedeutend höher lag als der des p-Aethoxyphenylurethans, wurden im Vacuum über Kalk getrocknet. Ihre Analyse ergab Zahlen, welche die obige Vermuthung bestätigten.

0,4185 g Substanz lieferten 1,0115 g CO_2 und 0,2215 g H_2O = 65,91 % C und 5,91 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 66,25	65,91
H = 5,52	5,91.

Die Spaltung hat sich demnach nach folgender Gleichung vollzogen:

$$CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NHC_6H_4.OC_2H_5\end{matrix} = CO:N.C_6H_4.OC_2H_5 + C_2H_5.OH.$$

Das p-Aethoxycarbanil ist löslich in Eisessig, Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Aether und Benzol, unlös-

lich in Wasser und in Petroleumäther. Die Lösung in Eisessig färbt sich beim Stehen an der Luft roth. Sein Schmelzpunkt liegt bei 219°.

Der Körper ist sehr beständig. Während sich das Carbanil, wie Hofmann gezeigt hat, mit Alkohol zu Carbanilidsäureester verbindet, gelang es hier nicht durch zweistündiges Erhitzen mit absolutem Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 130 bis 140° das p-Aethoxyphenylurethan daraus wieder zu regeneriren; Schmelzpunkt und physikalische Eigenschaften waren unverändert. Auch durch fünfstündiges Kochen mit starker Natronlauge veränderte sich das p-Aethoxycarbanil nicht. Concentrirte Salpetersäure wirkt nur sehr schwer und oberflächlich darauf ein; dagegen ist die Einwirkung der rothen rauchenden Salpetersäure so heftig, dass beim Uebergiessen der gepulverten, trocknen Substanz Entzündung und Explosion erfolgt.

Nitroparaäthoxyphenylurethan.

Ganz anders verhielt sich das p-Aethoxyphenylurethan der Einwirkung der Salpetersäure gegenüber. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 wirkte schon beim schwachen Erwärmen unter Entwickelung rothbrauner Dämpfe heftig ein, indem sie dasselbe zum Theil löste und in einen gelben, krystallinischen Körper überführte, welcher durch Zusatz von Wasser vollständig ausgeschieden wurde. Jedoch die Betrachtung desselben unter dem Mikroskop ergab, dass er nicht einheitlich war. Es waren deutlich dreierlei Krystalle zu erkennen. Vorwiegend waren darin kleine, kugeliche Gebilde, welche aus verästelten kurzen Nädelchen bestanden, in zweiter Linie feine spiessige Nadeln und hin und wieder bedeutend grössere Nadeln von dunklerer Farbe.

Eine Trennung dieser drei Körper liess sich schwer bewerkstelligen; deshalb wurde in der Voraussetzung, dass dieselben verschiedene Nitrirungsstufen darstellen und nicht etwa Isomere sind, versucht, sie durch Anwendung von Salpetersäure verschiedener Concentration und Einhalten verschiedener Temperaturen gesondert darzustellen.

Dies lässt sich bei dem Mononitroproduct dadurch erreichen, dass man das p-Aethoxyphenylurethan in fein vertheiltem Zustand, am besten so wie es durch Fällen mit Wasser aus der alkoholischen Lösung erhalten wird, mit concentrirter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 nach und nach anfeuchtet und dafür sorgt, dass die sich hierbei zusammenballenden Massen möglichst zertheilt werden. Man setzt so lange Salpetersäure zu, bis das Ganze in einen dünnen Brei verwandelt ist. Die Reaction verläuft unter mässiger Entwickelung von salpetriger Säure. Es ist nothwendig die Temperatur auf 32 bis 35° zu erhalten, um einerseits eine zu weitgehende Nitrirung zu vermeiden, und um andererseits alles p-Aethoxyphenylurethan überzuführen.

Das Nitrirungsproduct wird nun, um es vollständig auszuscheiden, mit viel Wasser übergossen, filtrirt und durch Waschen mit Wasser von der anhaftenden Säure befreit. Aus Alkohol schied es sich in Gestalt sehr schöner goldglänzender, langer Nadeln aus, welche zum Zweck der Analyse nochmals aus Alkohol umkrystallisirt werden mussten, und welche dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet folgende Zahlen gaben:

1. 0,170 g Substanz lieferten 0,321 g CO_2 und 0,089 g H_2O = 51,49 % C und 5,80 % H.
2. 0,315 g Substanz lieferten 0,6025 g CO_2 und 0,1595 g H_2O = 52,15 % C und 5,62 % H.
3. 0,3435 g Substanz lieferten 32 cc N bei 16° und 763 mm Bar. = 10,9 % N.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 51,96	51,49	52,15	—
H = 5,51	5,80	5,62	—
N = 11,02	—	—	10,9.

Wie die angeführten Zahlen beweisen, ist der erhaltene Körper ein Mononitroäthoxyphenylurethan. Die Nitrirung war also, ohne dass hierbei eine tiefer gehende Veränderung eingetreten wäre, nach folgender Gleichung verlaufen:

$$CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NHC_6H_4\,.\,OC_2H_5\end{matrix} + HNO_3 = CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NHC_6H_3\\OC_2H_5\end{matrix}\begin{matrix}NO_2\end{matrix} + H_2O.$$

Das Nitro-p-Aethoxyphenylurethan schmilzt bei 71°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Benzol. Mit Wasserdämpfen ist es nur schwer flüchtig. Mit Natronlauge übergossen färbt es sich an seiner Oberfläche roth. Die zweite Krystallisation aus den Mutterlaugen des beschriebenen Körpers war bedeutend unreiner, und an den langen goldgelben Nadeln hafteten kleine, fast weisse, kugelige Gebilde, dieselben, welche sich früher durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure gebildet hatten. Diese kugeligen Krystalle, deren Menge zu gering war um untersucht zu werden, waren ein Dinitroäthoxyphenylurethan, wie sich durch Vergleichung desselben mit auf andere Weise Dargestelltem ergab. Ein isomeres Mononitroäthoxyphenylurethan war in den Mutterlaugen nicht aufzufinden.

Eine Platzbestimmung, welche mit der aus dem Nitroäthoxyphenylurethan dargestellten Amidoverbindung vorgenommen wurde, ergab, wie später ausgeführt werden wird, dass die eingetretene Nitrogruppe sich zu dem Phenolhydroxyl in der Metastellung befindet.

Die oben beschriebene Darstellungsweise des Nitroäthoxyphenylurethans hat den Uebelstand, dass bei ihrer Ausführung die Temperatur ziemlich genau eingehalten werden muss, und dass bei Anwendung der concentrirten Salpetersäure die gleichzeitige Bildung des Dinitroproductes und von etwas Harz nicht zu vermeiden ist. Bei der leichten Bildungsweise des Körpers war zu erwarten, dass sich derselbe durch Erwärmen mit einer geeignet verdünnten Salpetersäure für sich allein würde darstellen lassen. Als die hierzu am besten geeignete Säure wurde die vom spec. Gew. 1,125 erkannt. Demnach wurde das p-Aethoxyphenylurethan mit einem grossen Ueberschuss von Salpetersäure (auf 10 g Substanz etwa 150 g Säure) übergossen und erhitzt. Die suspendirte Masse färbte sich bald gelb und schmolz nach einiger Zeit zu grossen

öligen Tropfen. Mit dem Erhitzen wurde so lange fortgefahren, bis die Reaction heftig wurde und reichlich rothbraune Dämpfe von salpetriger Säure entwichen; alsdann verlief dieselbe ohne weitere Wärmezufuhr. Beim Erkalten erstarrten die geschmolzenen dunkelgelben Massen krystallinisch.

Es hatte sich, wie nach dem Umkrystallisiren des erhaltenen Reactionsproductes zu erkennen war, in der Hauptsache nur Mononitroäthoxyphenylurethan gebildet; das zweifach nitrirte Urethan und Harz waren nur spurenweise vorhanden.

Salzsaures Amidoparaäthoxyphenylurethan.

Die Amidirung des Nitroäthoxyphenylurethans, mit Zinn und Salzsäure vorgenommen, erfolgt anfangs ziemlich schwierig. Es ist vortheilhaft, zuerst in möglichst wenig concentrirte Salzsäure und Zinn etwas von dem obigen Körper einzutragen und zu erhitzen, damit sich schnell eine concentrirte Lösung von Zinnchlorür bildet, worauf die Reducirung des Restes bedeutend leichter erfolgt. Auf diese Weise erhält man schliesslich eine gelbbraune syrupöse Flüssigkeit, welche durch Eindampfen von der überschüssigen Säure befreit wird. Aus der darauf stark mit Wasser verdünnten Lösung wird das Zinn mittelst Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Filtrat vom ausgeschiedenen Schwefelzinn im Schwefelwasserstoffstrome eingedampft. Das Einleiten von Schwefelwasserstoff ist nöthig, da die wässerige Lösung des Amids sich sehr leicht oxydirt; sie färbt sich dabei roth und scheidet harzige Bestandtheile aus. Aus der concentrirten Lösung krystallisirten beim Erkalten zuerst wohlausgebildete weisse, etwas röthlich angelaufene Nadeln aus, welche meist sternförmig gruppirt waren. Die zweite Krystallisation war aber schon vollständig roth gefärbt und stark verunreinigt durch beigemengtes Harz. Das reinere Product wurde nochmals aus Wasser umkrystallisirt und analysirt. Die Chlorbestimmung konnte vorgenommen werden durch einfaches Fällen der mit Salpetersäure angesäuerten wässerigen Lösung durch Silbernitrat, jedoch musste der Niederschlag bald abfiltrirt werden, da beim Stehen Silber reducirt wurde.

0,1415 g Substanz lieferten 0,077 g $AgCl$ = 13,6 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 13,4	13,6.

Wie aus der obigen Bestimmung ersichtlich, ist auch die Amidirung erfolgt, ohne dass eine tiefer gehende Zersetzung des Moleküls eingetreten ist.

Das salzsaure Amido-p-Aethoxyphenylurethan schmilzt bei 155 bis 156° und ist löslich in Alkohol und Wasser. Auch in concentrirter Salzsäure löst es sich verhältnissmässig leicht. Es reducirt wie alle Amidophenole beim Kochen Silbernitratlösung. Ein Platindoppelsalz lässt sich daraus nicht darstellen, da es Platinchloridlösung schon in der Kälte sofort reducirt. Lässt man zu der Auflösung des salzsauren Salzes sehr verdünnte Chlorkalksolution zufliessen, so tritt eine blutrothe Färbung ein, die auf weiteren Zusatz von Chlorkalk wieder verschwindet, indem sich gelbe Flocken ausscheiden. Dieselbe Rothfärbung wird auch durch Eisenchlorid hervorgerufen. Aus dem ätherischen Auszug keiner dieser Lösungen konnten jedoch krystallisirbare Körper erhalten werden. Wird die heiss gesättigte Lösung des salzsauren Salzes mit Ammoniumoxalat versetzt, so erstarrt nach kurzer Zeit die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Das muthmassliche Oxalat lässt sich aus Wasser umkrystallisiren und bildet dann röthliche, weiche Nadeln, die strauchartig verwachsen sind. Ganz ebenso verhält sich das Phosphat, welches sich auf Zusatz von Natriumphosphat ausscheidet. Diese Salze sind jedoch nicht näher untersucht worden.

Amidoparaäthoxyphenylurethan.

Beim Versetzen einer heiss gesättigten Auflösung des salzsauren Salzes mit einer concentrirten Natriumcarbonatlösung in möglichst geringem Ueberschuss schieden sich reichlich kleine weisse Nadeln aus, deren Menge während des Erkaltens noch bedeutend zunahm. Der Niederschlag wurde darauf abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und noch zweimal aus Wasser umkrystallisirt. Die so gereinigte freie Base wurde nun über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

1. 0,268 g Substanz lieferten 0,575 g CO_2 und 0,1745 g H_2O = 58,6 % C und 7,2 % H.
2. 0,2035 g Substanz lieferten 21 cc N bei 8° und 751 mm Bar. = 12,3 % N.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 58,6	58,6	—
H = 7,5	7,2	—
N = 12,5	—	12,3.

Das freie Amido-p-Aethoxyphenylurethan schmilzt bei 88°. Es ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, wenig löslich in kaltem Wasser, verhältnissmässig leicht dagegen in heissem. Die Krystalle, welche sich in strahliger Anordnung zu Sternen zusammenlagern, färben sich beim Liegen an der Luft, besonders in feuchtem Zustande, gelbbraun. Ihre wässerige Lösung reducirt Silberlösung sofort in der Kälte.

Salzsaures unsymmetrisches o-Diamidophenol.

Es bleibt noch übrig, die Stellung der in das p-Aethoxyphenylurethan eingetretenen Nitrogruppe zu bestimmen. Da bei Herstellung desselben von dem p-Amidophenetol ausgegangen worden war, so ist es ersichtlich, dass bei der weiteren Substitution eines Wasserstoffatoms im Benzolkern nur zwei Fälle möglich waren. Die eingetretene Nitrogruppe war entweder dem Phenolhydroxyl oder dem Amid benachbart. Es war nun möglich, ihre Stellung zu bestimmen, wenn es gelang, aus dem Amido-p-Aethoxyphenylurethan das Diamidophenol darzustellen, da ein Diamidophenol bekannt war, nämlich dasjenige, welches von Gauhe (Annalen d. Chem. 147, 66) mit Jodphosphor und Wasser, und von Homilian (Ber. Berl. chem. Ges. 8, 768) durch Reduction mit Zinn und Salzsäure aus dem α-Dinitrophenol dargestellt worden war, in welchem sich also das eine Amid in der Parastellung und das andere in der Orthostellung zum Hydroxyl befindet. Das aus dem Amido-p-Aethoxyphenylurethan dargestellte Diamidophenol

war entweder mit jenem identisch oder es war ein anderes, in welchem alsdann die beiden Amide benachbart sein mussten.

Es handelte sich also darum, einen Weg zu finden, um das Amidoäthoxyphenylurethan in das Diamidophenol überzuführen. Die nächstliegende Spaltungsmethode, die Zerlegung mit Kalihydrat, konnte hier nicht vorgenommen werden, da der Körper gegen Alkalien viel zu unbeständig ist. Dagegen waren voraussichtlich die Halogenwasserstoffsäuren hierzu geeignet. Bei Anwendung derselben stand zu erwarten, dass zunächst das Aethyl des Carbaminsäureesters abgetrennt werden würde, sofort aber ein weiterer Zerfall in Diamidophenetol und Kohlensäure eintreten werde, da höchst wahrscheinlich die freie Carbaminsäure für sich nicht existenzfähig ist. Bei weiterer Einwirkung der Halogenwasserstoffsäure musste auch noch das zweite Alkyl abgespalten werden und Diamidophenol entstehen. Von dieser Voraussetzung ausgehend wurde das salzsaure Salz mit überschüssiger, concentrirter Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor erhitzt. Es gelang jedoch auf diese Weise nicht, obgleich der Versuch mehrmals unter Abänderung der Einwirkungsdauer wiederholt wurde, einen krystallisirten Körper zu erhalten; denn es trat hierbei stets Verharzung ein, wobei sich die Flüssigkeit grün färbte. Daher wurde Salzsäure bei höherer Temperatur und unter Druck angewandt. Ein Einschmelzrohr wurde bis etwa ein Zehntel seiner Länge mit salzsaurem Salz und bis zur Hälfte mit reiner rauchender Salzsäure beschickt und nach dem Zuschmelzen drei Stunden auf 150° erhitzt. Der Inhalt des Rohres bestand jetzt aus zwei Schichten; die obere kleinere war wasserhell und leicht beweglich, die untere dagegen war schwarz und undurchsichtig. Beim Oeffnen desselben zeigte sich, dass ein bedeutender Druck darin war. Die obere Schicht verflüchtigte sich rasch, und das entweichende Gas brannte, sobald es angezündet wurde, mit grün gesäumter Flamme längere Zeit fort. Es war also durch die Salzsäure Chloräthyl abgespalten worden, aber aus der übrig bleibenden, stark verharzten Flüssigkeit wurden beim Eindampfen nur sehr wenig unreine Krystalle erhalten. Die angewandte hohe Temperatur war jedenfalls die Ursache dieser zu weit

gehenden Zersetzung. Deshalb wurde ein in gleicher Weise wie das erste beschicktes Rohr auf nur 115° fünf Stunden lang erhitzt. Dasselbe enthielt alsdann wieder zwei Schichten; aber die unter dem Chloräthyl befindliche war nicht schwarz, sondern dunkelroth. Das beim Oeffnen entweichende Gas bewirkte, in Kalkwasser geleitet, sofort eine starke Trübung, ein Beweis, dass die Zerstörung der Carbaminsäure erfolgt war. Während der Druck in dem Rohr nachliess, trübte sich dessen Inhalt, indem sich kleine röthlich-weisse Nädelchen in geringer Zahl ausschieden; aber ohne Rücksicht darauf wurde die Lösung im Schwefelwasserstoffstrom eingeengt. Die nach längerem Stehen ausgeschiedenen roth gefärbten Nadeln mussten aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt werden, denn in Wasser und Alkohol sind dieselben so leicht löslich, dass daraus keine Krystalle erhalten werden konnten. Die Analyse dieses Körpers bewies, dass er salzsaures Diamidophenetol war, denn sowohl der gefundene Kohlenstoff- und Wasserstoff-, als auch der Chlorgehalt stimmte ziemlich nahe mit dem berechneten überein. Die angewandte Temperatur von 115° hat demnach wohl ausgereicht, um den Carbaminsäureester zu zerstören, nicht aber um auch das Aethyl am Phenolhydroxyl abzuspalten. Deshalb wurde eine neue Probe in derselben Weise eingeschlossen und fünf Stunden lang auf 130° erhitzt. Die unter dem Chloräthyl befindliche Flüssigkeit war diesmal rothbraun gefärbt und blieb auch, nachdem die eingeschlossenen Gase entwichen waren, klar. Dieselbe lieferte nach dem Eindampfen rothbraun gefärbte kleine Krystalle, welche viel härter waren als die bei dem oben beschriebenen Versuch erhaltenen; auch waren es keine Nadeln, sondern längliche an beiden Seiten zugespitzte Blättchen. Die Analyse des aus Salzsäure umkrystallisirten Salzes ergab wiederum Zahlen, welche auf salzsaures Diamidophenetol schliessen liessen. Da hier aber offenbar ein anderer Körper vorlag, so war diese auffallende Erscheinung nur dadurch zu erklären, dass bei der zuletzt angewendeten höheren Temperatur allerdings auch das zweite Aethyl abgespalten worden ist, dass aber das gebildete Chloräthyl, ähnlich wie Jod- oder Bromäthyl, substituirend auf ein Amid gewirkt hat, dass demnach

der zuletzt erhaltene Körper ein salzsaures Aethyldiamidophenol ist.

Die Frage war nun nahe liegend, ob die beiden Processe sich nach einander oder neben einander abspielen. Im ersteren Falle war es noch möglich, auf die obige Weise zum Ziele zu gelangen. Um aber nicht noch mehr von dem verhältnissmässig schwierig zu beschaffenden Amidoäthoxyphenylurethan zu opfern, wurde erst an dem p-Aethoxyphenylurethan festgestellt, ob und unter welchen Bedingungen die Abspaltung der beiden Alkyle erfolgt, ohne dass das gebildete Cloräthyl wieder substituirend auf ein Amid wirkt.

Zu dem Zweck wurde das auf die gewöhnliche Weise mit rauchender Salzsäure eingeschlossene Aethoxyphenylurethan zuerst nur zwei Stunden lang auf 130° erhitzt und nach dem Erkalten die Röhre geöffnet, damit das gebildete Chloräthyl und die Kohlensäure entweichen konnten, um eine Einwirkung des ersteren zu verhindern. Das zweistündige Erhitzen und das darauf folgende Oeffnen des Rohres wurde noch zweimal wiederholt. Nach dem letztmaligen Erhitzen befand sich fast kein Druck mehr in der Röhre, und die farblose Salzsäure enthielt grosse blättrige Krystalle, welche einmal aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt wurden. Sie waren dann reines salzsaures p-Amidophenol, wie eine nach Dumas mit chromsaurem Blei ausgeführte Stickstoffbestimmung und eine Chlorbestimmung bestätigten.

1. 0,4865 g Substanz lieferten 38,6 cc *N* bei 8,5° und 753 mm Bar. = 9,47 % *N*.

2. 0,390 g Substanz lieferten 0,385 g *Ag Cl* = 24,41 % *Cl*.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
N = 9,6 %	9,47	—
Cl = 24,39 %	—	24,41.

Obiger Versuch beweist also, dass die Einwirkung des Chloräthyls erst ein secundärer Process ist, und dass es möglich ist, denselben zu verhindern.

Das salzsaure Amido-p-Aethoxyphenylurethan wurde jetzt nochmals in der alten Weise mit rauchender Salzsäure eingeschlossen und ganz wie das p-Aethoxyphenylurethan behandelt, bis das Fehlen des Druckes im Rohr das Ende der Reaction anzeigte. Der etwas dunkel gefärbte Inhalt wurde hierauf im Schwefelwasserstoffstrom zur Krystallisation eingedampft. Aus der sehr stark eingeengten Salzsäure schieden sich kleine längliche Blättchen aus, welche den beim letzten Versuch erhaltenen zwar sehr ähnlich, jedoch deutlich davon verschieden waren. Abgesehen davon, dass sie etwas länger und schmäler waren, liefen sie nicht in Spitzen aus wie jene, sondern waren an den Enden abgerundet. Sie wurden aus rauchender Salzsäure, in welcher sie etwas weniger leicht löslich waren, als in anderen Lösungsmitteln, umkrystallisirt und über Kalk im Vacuum getrocknet. Ihre Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegter Kupferspirale ergab, dass es auf die Weise gelungen war, das salzsaure Diamidophenol darzustellen.

0,4475 g Substanz lieferten 0,602 g CO_2 und 0,216 g H_2O = 36,68 % C und 5,36 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 36,55	36,68
H = 5,07	5,36.

Das salzsaure Diamidophenol konnte nicht farblos erhalten werden, sondern war stets roth gefärbt. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und rauchender Salzsäure, aus welcher es sich, wenn die Lösung concentrirt genug ist, in Krusten am Boden des Gefässes ablagert. Aus Wasser lässt es sich durch Zusatz von Salzsäure nicht fällen. Durch Oxydationsmittel, wie Chlorkalk und Eisenchlorid, wird seine Auflösung intensiv roth gefärbt. Der Schmelzpunkt liess sich nicht bestimmen, da es sich in höherer Temperatur allmählich zersetzte. Die freie Base konnte, da sie zu unbeständig war, nicht rein erhalten werden. Da das von Hemilian aus Orthoparadinitrophenol dargestellte salzsaure Diamidophenol sehr wenig charakterisirt war, war es nöthig, um damit eine genaue Vergleichung des erhaltenen salzsauren

Diamidophenols vornehmen zu können, das α-Dinitrophenol, von dem mir eine kleine Quantität zur Verfügung stand, durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, Ausfällen des Zinns mittelst Schwefelwasserstoff und Eindampfen der salzsauren Lösung in jenes überzuführen. Das so gewonnene salzsaure Diamidophenol, welches zu seiner Reinigung in Wasser gelöst und daraus durch allmähliches Hinzufügen von concentrirter Salzsäure wieder in schönen gut charakterisirten Krystallen ausgeschieden wurde, war augenscheinlich ein anderes als das aus dem Urethan erhaltene. Während dieses in länglichen Blättchen krystallisirt, bildet jenes wohlausgebildete kleine Prismen, welche nicht rothbraun, sondern hellgrau gefärbt sind. Einen weiteren bedeutenden Unterschied machten die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Körper aus. Der zuletzt erhaltene war unlöslich in rauchender Salzsäure und konnte aus der concentrirten wässerigen Lösung durch dieselbe zum grössten Theile ausgefällt werden. Ebenso wie gegen rauchende Salzsäure verhielt er sich gegen absoluten Alkohol. Der andere dagegen war in beiden Flüssigkeiten ausserordentlich leicht löslich. Die Auflösungen beider Diamidophenole nahmen durch einen geringen Zusatz von Chlorkalk oder Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung an, die jedoch etwas verschieden war. Diejenige des salzsauren Orthoparadiamidophenols hatte einen Stich ins Violette, während die des anderen rein blutroth war; der Unterschied trat besonders deutlich bei starker Verdünnung hervor.

Nach diesem so auffallend verschiedenen Verhalten der beiden Körper kann kein Zweifel mehr bestehen, dass dieselben nicht identisch sind, und da im vorliegenden Fall nach der Theorie nur zwei Fälle möglich sind, so muss die eingetretene Nitrogruppe oder das daraus entstandene Amid nach den obigen Ausführungen sich zum Hydroxyl in der Metastellung befinden.

Das gefundene Resultat stimmt auch mit den bisherigen Erfahrungen überein. Beispiele der Nitrirung von p-Amidophenolen liegen zwar bisher noch nicht vor; dagegen kann hier, da sich das Hydroxyl bei Substitutionen im Benzolkern wie die Halogene verhält, auf die Nitrirung des acetylirten

p-Chlor-, p-Jod und p-Bromanilin verwiesen werden, bei welcher die Nitrogruppe zum Halogen stets in die Metastellung tritt.

Diazoimidäthoxyphenylurethan.

Als in mancher Hinsicht besonders interessant liessen es die gegebenen Verhältnisse erscheinen, die Darstellung einer Diazoverbindung aus dem salzsauren Amido-p-Aethoxyphenylurethan zu versuchen. Die Einwirkung der salpetrigen Säure konnte hierbei auf vier verschiedene Arten erfolgen. Erstens konnte bei Anwendung des salzsauren Salzes auf die gewöhnliche Weise salzsaures Diazoäthoxyphenylurethan gebildet werden; zweitens konnte der Imidwasserstoff durch die Gruppe *NO* ersetzt werden und so eine Nitrosoverbindung entstehen, wie solche aus den Urethanen leicht zu erhalten sind; drittens war es nicht undenkbar, dass beide Körperclassen in dem neuen Körper vereinigt waren, dass derselbe also sowohl eine Nitroso-, als auch eine Diazoverbindung darstellte, und endlich war es fraglich, ob nicht der Imidwasserstoff, wenn eine salzsaure Diazoverbindung gebildet würde, mit derselben in Wechselwirkung treten würde. Bekanntlich kommt den Diazoverbindungen, wie Griess (Annal. Chem. 121, 258) gezeigt hat, die Eigenschaft zu, sich mit Amidoderivaten zu Diazoamidokörpern zu vereinigen und das nicht nur mit primären, sondern auch mit secundären Aminen, wie das Diazobenzoldimethylamin (Griess, Annal. Chem. 137, 66) beweist. Eine solche Verbindung würde dann allerdings im vorliegenden Falle innerhalb des Moleküls stattfinden. Man könnte die Möglichkeit der Entstehung einer solchen Verbindung auch davon herleiten, dass man annimmt, der Imidwasserstoff spielt hier dieselbe Rolle wie der Hydroxylwasserstoff in der Sulfanilsäure: er verbindet sich mit dem Chlor der gebildeten salzsauren Diazoverbindung zu Salzsäure und die beiden frei werdenden Affinitäten der Stickstoffatome sättigen sich gegenseitig.

Zum Zwecke der Diazotirung wurde salzsaures Amidoäthyloxyphenylurethan in wasserfreiem Alkohol gelöst und

salpetrige Säure eingeleitet. Darauf wurde eine herausgenommene Probe mit einem grossen Ueberschuss von Aether versetzt, um die gebildete Diazoverbindung zu fällen; eine Ausscheidung erfolgte jedoch nicht. Eine geringe Menge der Lösung auf dem Uhrglas verdunstet, bewies aber, dass eine Veränderung mit dem Körper vor sich gegangen war; denn der Rückstand bestand aus langen, bandförmigen Krystallen, welche gitterartig, rechtwinklig über einander lagen, und die in Wasser unlöslich waren. Das Einwirkungsproduct wurde deshalb in Wasser gegossen, in dem es sich in orangegelben Flocken ausschied. Die gelbe Farbe war nur durch Verunreinigungen bedingt und liess sich durch anhaltendes Kochen der alkoholischen Lösung mit Thierkohle entfernen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und nach dem Trocknen über Schwefelsäure lieferte der Körper bei der Analyse folgende Zahlen.

1. 0,177 g Substanz gaben 0,3635 g CO_2 und 0,095 g H_2O = 56,0 % C und 5,96 % H.
2. 0,2875 g Substanz gaben 0,592 g CO_2 und 0,151 g H_2O = 56,13 % C und 5,80 % H.
3. 0,2485 g Substanz gaben 40,2 cc N bei 18° und 749 mm Bar. = 18,14 % N.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{11}H_{13}N_3O_3$	I.	II.	III.
C = 56,12	56,0	56,13	—
H = 5,53	5,96	5,80	—
N = 17,87	—	—	18,14.

Die gefundenen Zahlen stimmen mit den für die Formel einer freien Diazoimidverbindung berechneten überein. Die Reaction ist also entsprechend der Gleichung verlaufen:

$$CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NHC_6H_3\end{matrix}\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2.HCl\end{matrix} + HNO_2 = CO\begin{matrix}OC_2H_5\\N.C_6H_3\end{matrix}\begin{matrix}OC_2H_5\\N:N\end{matrix} + HCl + 2H_2O.$$

Die beschriebene Darstellungsweise hat den Uebelstand, dass man kein Kennzeichen für das Ende der Reaction hat,

und dass ein Ueberschuss von salpetriger Säure die Reinheit des Products beeinträchtigt. Es wurde deshalb, da die Diazoverbindung verhältnissmässig schwer löslich in absolutem Alkohol ist, eine kalt gesättigte alkoholische Lösung des salzsauren Amidoäthoxyphenylurethans hergestellt und salpetrige Säure eingeleitet. Der grösste Theil der gebildeten Diazoverbindung schied sich hierbei in Gestalt feiner weisser Nadeln aus, so dass schliesslich die ganze Masse erstarrte. Die Krystalle wurden nun abgesaugt und der meist gelb gefärbte Rest aus der Lösung mit Wasser ausgefällt. Auf diese Weise konnte sofort ein Theil als reines Product erhalten werden.

Die fragliche Verbindung kann auch in wässeriger Lösung mittelst Kaliumnitrit aus dem salzsauren Salz erhalten werden, wobei sie in weissen Flocken niederfällt.

Das Diazoimidäthoxyphenylurethan krystallisirt, wenn es rein ist, in silberweissen, feinen, verfilzten Nadeln, welche unlöslich sind in Wasser, dagegen löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Der Schmelzpunkt derselben lässt sich nicht angeben, da es sich schon unterhalb 100° unter Gasentwickelung zersetzt. Beim Erhitzen verbreitet es einen süsslichen, anisartigen Geruch.

Die Verbindung entspricht in ihrem Verhalten in mancher Beziehung einer Diazoverbindung nicht. Ihr geht die Fähigkeit zu explodiren ganz und gar ab; denn sie ist weder durch Schlag noch durch Erhitzen zur Explosion zu bringen. Angezündet brennt sie ruhig mit leuchtender Flamme. Ferner verhält sie sich abweichend von den Diazoverbindungen darin, dass sie sich beim Kochen mit Alkohol nicht verändert. Selbst beim fünfstündigen Erhitzen mit absolutem Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 150° trat keine Reaction ein. Beim Oeffnen des Rohres war nicht der geringste Druck wahrnehmbar und beim Verdunsten der Lösung krystallisirte der Körper unverändert wieder aus.

Dagegen spricht für die angenommene Constitution des Körpers, dass er sich beim Erwärmen mit Natronlauge unter lebhafter Stickstoffentwickelung löst und beim Eindampfen ein in starken, weissen Nadeln krystallisirendes Natronsalz liefert; ebenso löst er sich unter Stickstoffentwickelung in

Ammoniak, indem sich ein Ammonsalz bildet. Beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser findet keine merkliche Gasentwickelung statt; dieselbe wird jedoch sehr lebhaft, wenn Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,4 angewendet wird. Ebenso wie in verdünnter Schwefelsäure löst sich die Verbindung unter Stickstoffentwickelung beim Erwärmen in concentrirter Salzsäure und Bromwasserstoffsäure. Die auf diese Weise gebildeten Umsetzungsproducte sind jedoch nicht näher studirt worden.

Dass die vorliegende Verbindung, wie aus den angeführten Thatsachen hervorgeht, eine viel grössere Beständigkeit besitzt, als sie gewöhnlich Diazoamidoverbindungen, welche an sich schon beständiger sind als Diazoverbindungen, eigen ist, dürfte in der eigenthümlichen Bindung der Stickstoffatome innerhalb des Moleküls seinen Grund haben.

Dinitroparaäthoxyphenylurethan.

Wie ich durch allmähliches Uebergiessen des p-Aethoxyphenylurethans mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 das Nitro-p-Aethoxyphenylurethan für sich erhalten hatte, versuchte ich jetzt in derselben Weise durch Anwendung rother rauchender Salpetersäure unter Abkühlen zu dem Dinitroäthoxyphenylurethan zu gelangen. Ich setzte so lange Säure zu, bis die Substanz damit vollständig durchfeuchtet war und gab schliesslich noch einen geringen Ueberschuss zu. Es entstand eine gelbbraune, sich zusammenballende Masse, welche nach Möglichkeit zertheilt wurde. Nach kurzem Stehen setzte ich Wasser zu, filtrirte das Product ab und süsste es mit Wasser aus. Das Filtrat lieferte beim Eindampfen nur eine geringe Menge Harz, aber keine Krystalle. Der feste Rückstand wurde aus Alkohol, in dem er verhältnissmässig schwer löslich ist, umkrystallisirt. Die erste Krystallisation war fast einheitlich. Nach noch einmaligem Umkrystallisiren erhält man den Körper rein in Gestalt kleiner, wenn trocken, weissgelber, kugeliger Gebilde, die sich, wie die Betrachtung unter dem Mikroskop ergab, aus kleinen verästelten Nädelchen zusammensetzten. Dieselben Krystalle machten, wie früher erwähnt, einen

bedeutenden Theil des durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure erhaltenen Gemenges von Nitrokörpern aus. Nach dem Trocknen derselben über Schwefelsäure analysirt, lieferten

1. 0,2435 g 0,3925 g CO_2 und 0,1005 g H_2O = 43,94 % C und 4,6 % H.
2. 0,290 g 0,4698 g CO_2 und 0,1195 g H_2O = 44,17 % C und 4,58 % H.
3. 0,2675 g 32,2 cc N bei 9° und 744 mm Bar. = 14,16 % N.

Berechnet für:	Gefunden:		
$H_{11}H_{13}N_3O_7$	I.	II.	III.
C = 44,15	43,94	44,17	—
H = 4,35	4,6	4,58	—
N = 14,04	—	—	14,16.

Wie aus der Uebereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Zahlen ersichtlich ist, hat sich durch die Einwirkung der rothen rauchenden Salpetersäure auf Aethoxyphenylurethan in der Kälte Dinitroäthoxyphenylurethan gebildet. Der Vorgang lässt sich demnach durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NHC_6H_4.OC_2H_5\end{matrix} + 2\,HNO_3 = CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NHC_6H_2\end{matrix}\begin{matrix}OC_2H_5\\(NO_2)_2\end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig. Sein Schmelzpunkt liegt bei 141°. Wird er mit Natron- oder Kalilauge übergossen, so färbt er sich oberflächlich roth. Beim anhaltenden Kochen mit ätzenden Alkalien zersetzt er sich, ohne ein krystallisirendes Umsetzungsproduct zu liefern.

Zweites Dinitroäthoxyphenylurethan.

Die Mutterlaugen des eben beschriebenen zweifach nitrirten Aethoxyphenylurethans enthielten noch einen anderen Körper, welcher wesentlich von diesem verschieden war. Um denselben krystallisirt zu erhalten, mussten die alkoholischen

Mutterlaugen sehr weit eingedampft werden. Beim Erkalten schieden sich hellgelbe, biegsame Nadeln aus, deren nähere Betrachtung ergab, dass sie noch von den kleinen, kugeligen Krystallen durchsetzt waren; sie konnten jedoch durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol von denselben befreit werden. Die nach dem Trocknen bei 100° mit denselben vorgenommene Untersuchung bewies, dass sie ebenfalls ein Dinitroäthoxyphenylurethan waren.

1. 0,231 g Substanz lieferten 0,3725 g CO_2 und 0,099 g H_2O = 43,98 % C und 4,76 % H.
2. 0,1805 g Substanz lieferten 22,0 cc N bei 11° und 757 mm Bar. = 14,4 % N.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 44,15	43,98	—
H = 4,35	4,76	—
N = 14,04	—	14,4.

Dieses Isomere, welches sich nur in geringer Menge bildet, ist durch seine physikalischen Eigenschaften von dem andern vollständig verschieden. Es bildet hellgelbe, weiche, ziemlich lange Nadeln, welche frei ausgebildet sind und einen um zwanzig Grad niedrigeren Schmelzpunkt haben; derselbe liegt bei 121°. Es löst sich in denselben Lösungsmitteln wie die erste Modification, ist aber viel leichter löslich als diese und lässt sich durch diese Eigenschaft leicht von derselben trennen. In Wasser ist es unlöslich und durch Natronlauge wird es ebenfalls roth gefärbt, ohne tiefer gehende Veränderungen zu erleiden.

Die dritte Modification, welche theoretisch noch möglich ist, konnte ich nicht auffinden. Der Rest der Mutterlaugen enthielt nur noch ein Gemenge der beiden beschriebenen Modificationen.

Salzsaures Diamidoparaäthoxyphenylurethan.

Das zuerst beschriebene der beiden Dinitro-p-Aethoxyphenylurethane ist noch widerstandsfähiger gegen die Ein-

wirkung von nascirendem Wasserstoff, aus Zinn und Salzsäure entwickelt, als das einfach nitrirte Urethan. Es wurde deshalb hier bei der Reduction ganz ähnlich verfahren wie bei diesem, indem zuerst möglichst wenig Salzsäure angewandt wurde, so dass die Siedetemperatur derselben durch gelöstes Zinnchlorür bald stieg. Die Umwandlung erfolgte alsdann bei zunehmender Concentration immer leichter. Nach beendigter Reaction wurde zur Entfernung des Zinns in der gewöhnlichen Weise verfahren und darauf die erhaltene salzsaure Lösung der Diamidoverbindung unter Einleiten von Schwefelwasserstoff zur Krystallisation eingedampft; aber trotzdem hatte sich dieselbe braun gefärbt, und die sich beim Erkalten ausscheidenden, goldglänzenden, sechseckigen Blättchen waren von etwas dunkler Farbe. Sie wurden nochmals aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt und dann über Kalk getrocknet. Sowohl die mit chromsaurem Blei ausgeführte Verbrennung als auch die Chlorbestimmung, welche diesmal durch Glühen mit chlorfreiem Kalk ausgeführt werden musste, ergaben, dass sie salzsaures Diamido-p-Aethoxyphenylurethan waren, gebunden an ein Molekül Salzsäure.

1. 0,298 g Substanz lieferten 0,5208 g CO_2 und 1,183 g H_2O = 47,66 % C und 6,85 % H.
2. 0,204 g Substanz lieferten 0,112 g $AgCl$ = 13,5 % Cl.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{11}H_{17}N_3O_3 . HCl$	I.	II.
C = 47,95	47,66	—
H = 6,53	6,85	—
Cl = 12,9	—	13,5.

Das Salz ist löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und rauchender Salzsäure. Es reducirt die Lösungen edler Metalle. Bei 238° schmilzt es zu einer schwarzbraunen Masse, indem es sich zersetzt. Durch Alkalien wird die freie Base in weissen Nädelchen gefällt. Derselben ist aber stets etwas Harz beigemengt, welches sich zwar durch Kochen ihrer Lösung mit Thierkohle entfernen lässt, welches sich aber beim

darauf folgenden Eindampfen immer wieder bildet. Die Base krystallisirt im Uebrigen gut in starken weissen Nadeln, die in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich sind.

Trinitroparaäthoxyphenylurethan.

Nachdem das durch Einwirkung rother rauchender Salpetersäure auf p-Aethoxyphenylurethan in der Kälte erhaltene Product sich als Dinitro-p-Aethoxyphenylurethan erwiesen hatte, war zu versuchen, ob bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure in der Wärme auch noch höher substituirte Nitrourethane entstehen, oder ob bei dieser heftigen Reaction tiefer gehende Zersetzungen eintreten.

Ich übergoss das p-Aethoxyphenylurethan deshalb in trockenem Zustande nach und nach mit rother rauchender Salpetersäure, ohne abzukühlen. Es fand sofort eine sehr heftige Einwirkung unter Entwickelung rothbrauner Dämpfe statt; dabei färbte sich die Substanz dunkelroth und löste sich theilweise. Als die erste heftige Reaction vorüber war, wurde der Körper in mehr Salpetersäure gelöst und nach Zusatz eines Ueberschusses wurde zehn bis fünfzehn Minuten lang gekocht. Die Lösung wurde nun mit Wasser versetzt, welches die massenhafte Ausscheidung eines hellgelben, flockigen Niederschlages bewirkte. Harz hatte sich nur in verschwindend geringer Menge gebildet. Das Reactionsproduct wurde von der Säure, welche nur Spuren von Oxalsäure enthielt, abfiltrirt, wiederholt mit Wasser gewaschen und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbrennung der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

1. 0,2895 g Substanz lieferten 0,402 g CO_2 und 0,099 g H_2O = 37,85 % C und 3,79 % H.
2. 0,2595 g Substanz lieferten 0,3625 g CO_2 und 0,0835 g H_2O = 38,09 % C und 3,58 % H.
3. 0,259 g Substanz lieferten 38 cc N bei 21° und 759 mm Bar. = 16,67 % N.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{11}H_{12}N_4O_9$	I.	II.	II.
$C_{11} = 38{,}37$	37,85	38,09	—
$H = 3{,}41$	3,79	3,58	—
$N = 16{,}27$	—	—	16,67.

Der Process ist also nach folgender Gleichung verlaufen:

$$CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NHC_6H_4.OC_2H_5\end{matrix} + 3\,HNO_3 = CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NHC_6H\end{matrix}\begin{matrix}OC_2H_5\\(NO_2)_3\end{matrix} + 3\,H_2O.$$

Das p-Aethoxyphenylurethan besitzt demnach eine so ausserordentliche Beständigkeit, dass selbst durch eine so heftige Reaction, wie sie rauchende Salpetersäure in der Hitze hervorruft, eine Spaltung des Moleküls nicht erfolgt. Auch die Ausbeute war fast quantitativ, ohne dass Nebenproducte aufgetreten wären, denn die alkoholischen Mutterlaugen von der ersten Krystallisation enthielten keinen andern Körper mehr als den analysirten. Ein Isomeres trat also nicht auf, obgleich deren nach der Theorie zwei möglich sind. Es ist ferner bemerkenswerth, dass das p-Aethoxyphenylurethan die Fähigkeit besitzt, durch Einwirkung der Salpetersäure in ein Derivat des Tetranitrophenols überzugehen, welches durch directe Nitrirung des Phenols nicht erhalten werden kann. Das Trinitroäthoxyphenylurethan krystallisirt in kleinen, hellgelben, prismatischen Nadeln, welche sich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig lösen, jedoch unlöslich sind in Wasser und Petroleumäther. Mit Alkalien übergossen färbt es sich roth, und unter starker Natronlauge schmilzt es zu rothen, zähflüssigen Tropfen, welche aber nach einiger Zeit wieder krystallinisch erstarren, ohne sich verändert zu haben; denn aus Alkohol umkrystallisirt erhält man es in Krystallen, welche wieder das Aussehen und alle Eigenschaften des Trinitro-p-Aethoxyphenylurethans besitzen. Beim Kochen mit ätzenden Alkalien wird es unter Ammoniakentwickelung zersetzt. Es schmilzt unter Zersetzung bei 211 bis 212°. Es mag hier auf eine Beziehung hingewiesen werden, welche zwischen den Schmelzpunkten des Mononitro-, des Dinitro- und

des Trinitro-p-Aethoxyphenylurethans besteht. Das erstere schmilzt bei 71°, das zweite bei 142° und das dritte bei 211 bis 212°. Die drei Schmelzpunkte liegen also fast um je 71° auseinander.

Später beobachtete ich, dass sich das Trinitro-p-Aethoxyphenylurethan schon beim Kochen des Ausgangskörpers mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 bildet und auf diese zweite Art habe ich es auch später immer dargestellt. Die zu nitrirende Substanz wurde mit einem grösseren Ueberschuss von Salpetersäure (auf 10 g Substanz etwa 200 g Säure) übergossen und erhitzt, bis die Reaction anfing stürmisch zu werden, wobei sich die suspendirten Theile lösten und massenhaft salpetrige Säure entwich. Als die heftige Reaction vorüber war, wurde noch etwa zehn Minuten lang gekocht und darauf mit Wasser gefällt. Die Reindarstellung des erhaltenen Körpers gelang auf die oben beschriebene Weise. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung krystallisirte reines Trinitroäthoxyphenylurethan, welches mit dem früher erhaltenen in allen Eigenschaften übereinstimmte. Die Mutterlaugen hiervon mussten sehr weit bis auf mindestens ein Drittel ihres Volumens eingedampft werden, bis eine neue Krystallisation erfolgte, welche aus ziemlich langen, hellgelben, weichen Nadeln bestand, die sehr grosse Aehnlichkeit mit der zweiten Modification des Dinitroäthoxyphenylurethans hatten. Ihre Identität mit dem letzteren wurde durch eine Schmelzpunktbestimmung ausser Zweifel gestellt. Eine isomere Verbindung des Trinitrourethans lag also hier nicht vor. Dieses Dinitroäthoxyphenylurethan widerstand offenbar viel mehr der weiteren Einwirkung der Salpetersäure als das isomere vom Schmelzpunkt 142°. Ein Versuch bestätigte diese Vermuthung. Eine Probe des ersteren wurde mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 zehn Minuten lang gekocht und dann mit Wasser gefällt. Dieselbe war unverändert geblieben; denn nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol hatte sie den Schmelzpunkt nicht verändert. Eine andere Probe wurde mit rother rauchender Salpetersäure zehn Minuten lang erhitzt und nach dem Fällen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt. Sie hatte jetzt das Aussehen des Trinitrourethans und ihr Schmelzpunkt lag

bei 209°. Demnach ist es erklärlich, dass bei der Darstellung mit rother rauchender Salpetersäure nur dieser Körper gebildet worden war. Die zweite Modification des Dinitroäthoxyphenylurethans lässt sich übrigens auch durch Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 in das Trinitrourethan überführen, wenn es mit einem grossen Ueberschuss davon zwanzig bis dreissig Minuten lang gekocht wird.

Das Trinitro-p-Aethoxyphenylurethan lässt sich nicht weiter nitriren. Selbst durch längere Zeit fortgesetztes Erhitzen desselben mit rother, rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150° gelang es nicht, das letzte Wasserstoffatom im Benzolkern durch die Nitrogruppe zu ersetzen; auch eine Abspaltung von Kohlensäure und Alkohol fand nicht statt. Beim Oeffnen des Rohres machte sich allerdings ein bedeutender Druck bemerkbar, doch war der mit Wasser ausgefällte fast weisse Körper, wie der Schmelzpunkt und die Form der aus Alkohol erhaltenen Krystalle bewies, unverändert. Nur die Menge desselben war geringer geworden und die abfiltrirte Flüssigkeit enthielt reichlich Oxalsäure.

Salzsaures Triamidoparaäthoxyphenylurethan.

Die aus dem Trinitroäthoxyphenylurethan dargestellte Amidoverbindung musste einiges Interesse darbieten, und deshalb wurde ersteres mit rauchender Salzsäure und der zur Bildung von Zinnchlorid nöthigen Menge Zinn reducirt. Die Reaction ging hier verhältnissmässig viel leichter vor sich als bei dem Mono- und Dinitrourethan. Nach Zerlegung des gebildeten Zinndoppelsalzes wurde die Lösung unter Einleiten von Schwefelwasserstoff zur Krystallisation eingedampft, was jedoch nicht verhinderte, dass sich dieselbe braun färbte. Aus der stark concentrirten Lösung krystallisirten mikroskopisch kleine, etwas braun gefärbte Nadeln, die zu kugeligen Aggregaten vereinigt waren. Dieselben waren sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Eisessig und unlöslich in absolutem Alkohol. Sie wurden zweimal aus wässerigem Alkohol, da aus reinem Wasser nur schwer Krystalle zu erhalten waren, umkrystallisirt. Einmal erhielt ich hierbei sehr grosse

glänzende Nadeln. Der so gereinigte, über Schwefelsäure getrocknete Körper schmolz ungefähr bei 233°, indem er sich zersetzte. Aus seiner Lösung, welche sehr stark reducirend auf die Verbindungen edler Metalle wirkt, lässt sich durch Alkalien die freie Base in kleinen weissen Nadeln ausfällen; dieselbe konnte jedoch nicht rein dargestellt werden.

Die Analyse des salzsauren Salzes ergab, dass der Körper merkwürdiger Weise ebenfalls einbasisch war, wie die Diamidoverbindung; es kommt ihm also die folgende Zusammensetzung zu:

$$C_6 \begin{matrix} OC_2H_5 \\ NHC_6H \\ (NH_2)_3 \end{matrix} \begin{matrix} OC_2H_5 \\ \end{matrix} . HCl.$$

1. 0,3631 g Substanz lieferten 0,608 g CO_2 und 0,194 g H_2O = 45,66 % C und 5,92 % H.
2. 0,237 g Substanz lieferten 0,122 g $AgCl$ = 12,27 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 45,44	45,66	—
H = 6,19	5,92	—
Cl = 12,22	—	12,27.

Umsetzungsproducte des Trinitroparaäthoxyphenylurethans.

Das Trinitro-p-Aethoxyphenylurethan ist anzusehen als ein Derivat des vierfach nitrirten Phenols, das bisher weder direct noch auf Umwegen erhalten worden ist, da bekanntlich die Pikrinsäure das höchste Nitrirungsproduct des Phenols ist. Durch Abspaltung von Kohlensäure und Alkohol musste es gelingen, das Trinitroamidophenetol aus dem Trinitroäthoxyphenylurethan darzustellen; ferner konnte man erwarten, durch Anwendung oxydirender Reagentien zu dem Trinitrochinon zu gelangen. In letzterer Richtung habe ich zunächst Versuche angestellt. Das Trinitroäthoxyphenylurethan erwies sich aber, wie überhaupt, so auch gegen Oxydationsmittel sehr beständig. Beim längeren Kochen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, oder mit übermangansaurem Kali in saurer oder

alkalischer Lösung wurde es nicht angegriffen, und bei lange anhaltendem Kochen in eisessigsaurer Lösung mit Chromsäure wurde es, wenn auch schwierig, vollständig verbrannt, ohne dass ich ein Umsetzungsproduct habe auffinden können.

Eine Spaltung trat jedoch leicht ein, wenn unterbromigsaures Natron in der Hitze einwirkte. Ich erhitzte die Substanz in Eisessig gelöst zum Sieden und setzte eine Lösung von unterbromigsaurem Natron, welche durch Neutralisiren von Natronlauge mit Brom hergestellt war, in kleinen Portionen zu. Es fand hierbei eine lebhafte Gasentwickelung statt, und die Lösung färbte sich roth von ausgeschiedenem Brom. Als die Gasentwickelung bei Zusatz von unterbromigsaurem Natron nachliess, und die Flüssigkeit zu stossen begann, wurde das Reactionsproduct in Wasser gegossen, wobei sich ein flockiger, weissgelber Niederschlag in reichlicher Menge ausschied. Derselbe wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle bestanden aus büschelförmigen, hellgelben Nadeln, welche sich von denen des ursprünglichen Körpers dadurch unterschieden, dass sie länger und biegsamer waren und sich mit Natronlauge nicht roth, sondern nur dunkelgelb färbten. Sie lösten sich in ätzenden Alkalien, ohne jedoch Salze zu bilden; denn bei hinreichender Concentration krystallisirte die unveränderte Substanz in starken gelben Nadeln wieder aus. Eine nähere Untersuchung zeigte, dass dieselbe bromhaltig war. Sie enthielt jedoch nur 10,2 % Brom, was darauf hindeutete, dass ein Gemisch von wenigstens zwei Körpern vorlag, denn bei dem hohen Atomgewicht des Broms müsste der Procentgehalt des letzteren viel höher sein. Die Krystalle sahen jedoch vollkommen einheitlich aus, und es gelang nicht, sie durch fractionirte Krystallisation aus den verschiedensten Lösungsmitteln von den bromhaltigen Beimengungen zu befreien. Der Schmelzpunkt wurde nicht constant gefunden; sie fingen an bei 174° zu schmelzen und wurden erst bei 180° vollständig flüssig.

Ich habe daher versucht, Umsetzungsproducte des Körpers darzustellen. Zunächst reducirte ich denselben mit Zinn und Salzsäure. Das nach dem Ausfällen des Zinns durch Eindampfen im Schwefelwasserstoffstrome erhaltene salzsaure Salz

erwies sich jedoch als so unbeständig und schlecht krystallisirend, dass ich von der Untersuchung desselben absah.

Ein für die Untersuchung anscheinend geeigneteres Umsetzungsproduct erhielt ich durch Kochen des fraglichen Körpers mit Natronlauge. Derselbe wurde mit überschüssiger starker Natronlauge so lange gekocht, bis sich der dunkelgelb gefärbten Lösung durch Aether kein krystallinischer Körper mehr entziehen liess. Das Ende der Umsetzung trat ungefähr nach drei- bis vierstündigem Kochen ein. Beim Erkalten krystallisirten feine orangegelbe Nadeln aus. Dieselben wurden abfiltrirt, das Filtrat möglichst eingeengt und mit Salzsäure angesäuert, wobei sich ein schmutziggelber, flockiger Körper ausschied, welcher sich bis auf wenig Harz in heissem Wasser löste und beim Erkalten in orangegelben Nadeln wie das Natronsalz krystallisirte. Die freie Verbindung schmilzt bei 180° und ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, Benzol, unlöslich in Petroleumäther. Die Analyse desselben lieferte folgende Zahlen:

1. 0,135 g Substanz lieferten 0,1735 g CO_2 und 0,033 g H_2O = 35,05 % C und 2,71 % H.
2. 0,2456 g Substanz lieferten 0,316 g CO_2 und 0,066 g H_2O = 34,96 % C und 2,97 % H.
3. 0,3175 g Substanz lieferten 27,6 cc N bei 16° und 742,5 mm Bar. = 9,89 % N.
4. 0,1455 g Substanz lieferten 12,8 cc N bei 16° und 750 mm Bar. = 10,01 % N.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C =	35,05	34,96	—	—
H =	2,71	2,97	—	—
N =	—	—	9,89	10,01.

Der gefundene Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt stimmt genau auf ein Monäthyltrinitrohydrochinon; jedoch ist der aus der Formel dieses Körpers berechnete Stickstoffgehalt bedeutend höher, nämlich 15,38 %, während nur 10 % gefunden wurden.

Um einen weiteren Anhalt zu finden, wurde eine Natriumbestimmung in dem Natriumsalz vorgenommen, nachdem dasselbe durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt worden war. Es stellte dann feine, orangegelbe Nadeln dar, welche sich ausser in Wasser auch in Alkohol lösten und beim langsamen Erhitzen ohne zu schmelzen bei 273° verkohlten. Wird der Körper aber plötzlich in Oel von 230 bis 232° gebracht, so schmilzt er, erstarrt aber bald wieder bei weiterem Erhitzen und bei 273° tritt Verkohlung ein.

1. 0,265 g Substanz lieferten 0,0595 g Na_2SO_4 = 7,5 % *Na*.
2. 0,1825 g Substanz lieferten 0,0425 g Na_2SO_4 = 7,6 % *Na*.

Auch der gefundene Natriumgehalt entspricht demnach der Formel des Monäthyltrinitrohydrochinonnatriums, welches 7,8 % Natrium enthalten würde. Aus den gefundenen Zahlen lässt sich aber eine einfache Formel nicht aufstellen und da die Ausbeute bei Herstellung der Verbindung sehr zu wünschen übrig liess, so wurde die weitere Untersuchung derselben aufgegeben.

Trinitroamidophenetol.

Der Gedanke lag nahe, von dem salzsauren Triamidoäthoxyphenylurethan ausgehend, durch Behandlung desselben mit rauchender Salzsäure unter Druck analog der Ueberführung des salzsauren Amidoäthoxyphenylurethans in Diamidophenol zu dem Tetramidophenol zu gelangen. Jedoch bei der grossen Unbeständigkeit des ersten Körpers, und da hier wegen der grösseren Anzahl von Amidgruppen die Möglichkeit in erhöhtem Masse vorlag, dass das sich bildende Chloräthyl substituirend wirken konnte, wurde von Versuchen in dieser Richtung von vornherein abgesehen.

Diese Reaction wurde jedoch mit dem Trinitroäthoxyphenylurethan ausgeführt, da dasselbe sehr beständig ist. Auch konnte man erwarten, dass die Salzsäure hier nicht so leicht, wie gewöhnlich bei Einwirkung auf Nitrokörper der aromatischen Reihe unter Druck, zugleich reducirend und Chlor

substituirend wirken würde, da nur noch ein Wasserstoff im Kern vorhanden war.

Das Trinitroäthoxyphenylurethan wurde daher mit rauchender Salzsäure mehrere Stunden auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten enthielt das Rohr eine starre, rothe Masse und beim Oeffnen entwich eine geringe Menge Gas. Die rothe Masse erwies sich als unverändertes Trinitroäthoxyphenylurethan, welches nur ganz oberflächlich mit einem rothen Körper bedeckt war. Um eine vollständige Zersetzung herbeizuführen, musste fünfzehn bis zwanzig Stunden lang auf 150° erhitzt werden. Beim Oeffnen des Rohres entwichen unter starkem Druck nichtbrennbare Gase. Das Reactionsproduct bestand aus einer geringen Menge rothbraunen Harzes, welches nur sehr wenig Krystalle enthielt.

Die Ursache der schweren Zersetzbarkeit des Körpers war jedenfalls seine Unlöslichkeit in Salzsäure. Der Versuch wurde deshalb in Lösung von Eisessig wiederholt, der mit Salzsäure gesättigt war, hierbei aber mit der Temperatur nur auf 140° gegangen. Nach dem Herauslassen der Gase wurde der klare Röhreninhalt mit Wasser gefällt. Die in ziemlich geringer Menge ausfallenden, orangegelben Flocken lösten sich etwa zur Hälfte in Ammoniak; die so erhaltene Lösung enthielt aber zum grössten Theil Harz und nur sehr wenig Krystalle. Der in Ammoniak unlösliche Theil bestand ausser etwas unzersetzter Substanz aus noch drei verschiedenen Körpern, an deren Trennung jedoch, zumal bei der geringen Ausbeute, nicht zu denken war. Es zeigte sich auch hier wieder, dass der Körper äusserst schwer angreifbar war, dass dagegen seine Umsetzungsproducte viel leichter zerstört wurden.

Die Eigenschaft desselben, beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure sich unter lebhafter Gasentwickelung zu lösen, konnte möglicher Weise noch zu einem erwünschten Derivat führen. Die durch concentrirte Schwefelsäure bewirkte Zersetzung scheint aber eine vollständige zu sein; wenigstens gelang es mir nicht, irgend welche krystallisirbaren Körper aus der kupferroth gefärbten Flüssigkeit zu isoliren. Ich fand aber, dass das Trinitrourethan auch durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt wird. Bei Anwendung einer Schwefelsäure

vom spec. Gew. 1,14 verlief die Reaction zwar bedeutend langsamer, jedoch ohne dass sich die Säure roth färbte, also ohne weitergehende Zersetzung.

Die Spaltung nahm ich in der Weise vor, dass ich die Substanz mit viel Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,14, etwa der zwanzigfachen Menge, in einem geräumigen Kolben drei bis fünf Stunden unter häufigem Umschütteln erhitzte und zwar am Rückflusskühler, um zu verhindern, dass die Säure concentrirter wurde. Es begann bei etwa 100° eine lebhafte Gasentwickelung; das entweichende Gas wurde von Natronlauge vollständig absorbirt, bestand also nur aus Kohlensäure. Der in der Säure suspendirte Körper wurde durch die sich entwickelnden Gasblasen bald an die Oberfläche getrieben und dadurch zum grossen Theil der Einwirkung der Schwefelsäure entzogen. Es war deshalb nöthig oft umzuschütteln, um denselben wieder mit der Säure in Berührung zu bringen. Ferner war es nöthig, die Substanz in möglichst fein vertheiltem Zustand anzuwenden, am besten so, wie sie durch Zusatz von Wasser aus der alkoholischen Lösung ausfällt. Auch war es vortheilhaft, dieselbe feucht anzuwenden, da sie sich, wenn trocken, nur schwer mit der verdünnten Schwefelsäure benetzt. Das Ende der Reaction war eingetreten, wenn eine herausgenommene Probe, in Aether gelöst, beim raschen Verdunsten desselben auf dem Uhrglas undeutlich körnig-krystallinisch sich ausschied, und unter dem Mikroskop keine Nädelchen von Trinitroäthoxyphenylurethan zu erkennen waren. Wenn dieser Moment eingetreten war, wurde die weissgelbe fein krystallinische Masse abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Spaltung des Urethans konnte wohl nur in der Weise erfolgt sein, dass sich dasselbe unter Wasseraufnahme in Trinitroamidophenetol, Kohlensäure und Alkohol zerlegt hatte.

$$CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NHC_6H(NO_2)_3\\OC_2H_5\end{matrix} + H_2O = C_6H\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\\(NO_2)_3\end{matrix} + CO_2 + C_2H_5.OH.$$

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmten jedoch auf mehrere Procent nicht überein mit den aus der Formel

dieser Verbindung berechneten. Bei der Untersuchung des durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigten Körpers wurden 37,4 bis 38,5 % *C* und 3,3 bis 3,6 % *H* gefunden, während das Trinitroamidophenetol 35,29 % *C* und 2,94 % *H* enthält. Die Substanz war also jedenfalls nicht einheitlich, wie sich dieses auch bei der Schmelzpunktbestimmung herausstellte, denn ein geringer Theil schmolz schon bei 200°, der grössere aber erst bei 211°. Trotzdem krystallisirte sie aus Alkohol ganz gleichmässig in kleinen, hellgelben Nadeln, ganz ähnlich denjenigen des Trinitroäthyloxyphenylurethans. Sie unterschied sich von demselben überhaupt nur dadurch, dass sie mit Wasserdämpfen, wenn auch schwierig, flüchtig war, und dass sie sich beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung undeutlich krystallinisch ausschied, während jenes in diesem Falle in deutlichen Nädelchen krystallisirte. Ferner färbt sich der Körper mit Natronlauge nicht intensiv roth, sondern dunkelgelb. Wie das Urethan ist er unlöslich in Wasser und Petroleumäther, löslich in allen übrigen Lösungsmitteln. Wegen der darin enthaltenen drei Nitrogruppen besitzt er natürlich keine basischen Eigenschaften.

Da das Trinitroamidophenetol, denn als solches dürfte es wohl trotz des zu hoch gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes in der Hauptsache zu betrachten sein, sich durch fractionirte Krystallisation von einem fremden Körper nicht befreien liess, so wurde die Amidoverbindung daraus dargestellt, die sich viel leichter reinigen lässt.

Salzsaures Tetramidophenetol.

Das Trinitroäthoxyphenylurethan wurde zu seiner Ueberführung in das Tetramidophenetol in der gewöhnlichen Weise mit Zinn und rauchender Salzsäure behandelt. Die Reduction erfolgte hier ziemlich leicht. Die erhaltene Lösung wurde darauf durch Abdampfen von überschüssiger Salzsäure befreit und mit viel Wasser verdünnt. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wurde das Zinn ausgefällt und die abfiltrirte Lösung im Schwefelwasserstoffstrom eingedampft. Da ich beobachtete, dass das Salz sehr leicht löslich in Wasser war

und schwer daraus krystallisirte, aus der concentrirten Lösung aber durch absoluten Alkohol gefällt wurde, so dampfte ich die wässerige Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne ein und kochte die erhaltene graubraune, krystallinische Masse mit absolutem Alkohol aus. Derselbe zog einen braunen harzigen Körper aus und liess einen weissgrauen zurück, der aus verdünntem Alkohol gleichmässige Krystalle gab, welche nach dem Trocknen bei 100° analysirt wurden.

1. 0,245 g Substanz lieferten 0,340 g CO_2 und 0,133 g H_2O = 37,85 % C und 6,03 % H.
2. 0,3065 g Substanz lieferten 56,6 cc N bei 19° und 756 mm Bar. = 21,86 % N.
3. 0,2065 g Substanz lieferten 0,2291 g $AgCl$ = 27,44 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 37,64 %	37,85	—	—
H = 6,27	6,03	—	—
N = 21,96	—	21,86	—
Cl = 27,84	—	—	27,44.

Nach den Analysen liegt also zweibasisches salzsaures Tetramidophenetol vor.

Dasselbe ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Letzterer fällt aus der concentrirten wässerigen Lösung das Salz in durchsichtigen farblosen Blättchen. Beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung scheidet es sich in langen, flachen Prismen aus. Es schmilzt noch nicht bei 360°, sondern färbt sich nur schwarz. Es reducirt die Lösungen edler Metalle; ein Platindoppelsalz liess sich daher nicht darstellen. Ein charakteristisches Verhalten zeigt es gegen Oxydationsmittel. Wird zu seiner schwach salzsauren Auflösung tropfenweise Chlorkalksolution zugesetzt, so färbt sich dieselbe zuerst dunkelgrün, dann roth mit einem Stich ins Violette, darauf rothbraun, gelbbraun, gelb und wird zuletzt fast farblos, indem sie sich trübt. Dieselbe Farbenreaction ruft auch Eisenchlorid hervor.